

L8 ANSWER 13 OF 14 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

AN 1985:108261 CAPLUS

DN 102:108261

TI Pyridylmethyl derivatives as pesticides

PA Katsuta, Sumio, Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.

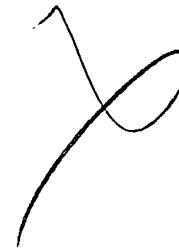
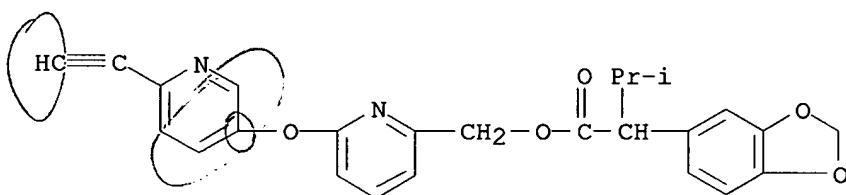
CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

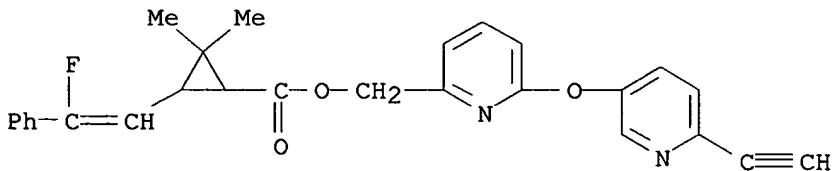
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 59152303	A2	19840831	JP 1983-24389	19830216
	JP 03026162	B4	19910410		
AB Pyridylmethyl derivs. are pesticides. Thus, 0.2% 3'-(4'-pyridyloxy)-.alpha.'-cyano-2-pyridylmethyl 2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate [94337-43-6] in kerosine controlled houseflies by 100% in 24 h. Syntheses of the derivs. are described.					
IT 94337-57-2P 94337-80-1P 94337-88-9P 94337-95-8P 94338-07-5P RL: AGR (Agricultural use); BAC (Biological activity or effector, except adverse); BSU (Biological study, unclassified); SPN (Synthetic preparation); BIOL (Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses) (prepn. and pesticidal activity of)					
RN	94337-57-2	CAPLUS			
CN	1,3-Benzodioxole-5-acetic acid, .alpha.-(1-methylethyl)-, [6-[(6-ethynyl-3-pyridinyl)oxy]-2-pyridinyl]methyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)				



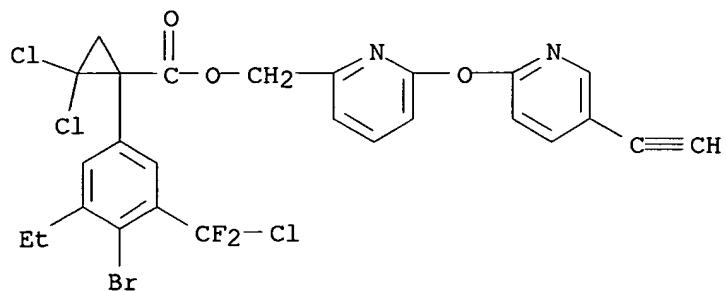
RN 94337-80-1 CAPLUS

CN Cyclopropanecarboxylic acid, 3-(2-fluoro-2-phenylethenyl)-2,2-dimethyl-, [6-[(6-ethynyl-3-pyridinyl)oxy]-2-pyridinyl]methyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



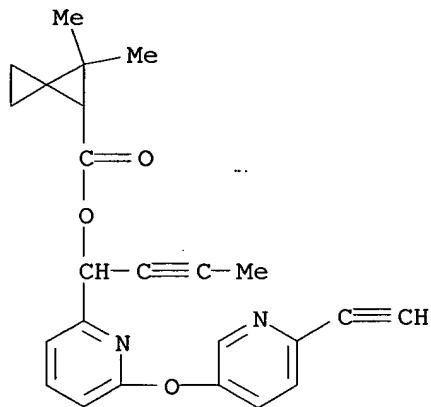
RN 94337-88-9 CAPLUS

CN Cyclopropanecarboxylic acid, 1-[4-bromo-3-(chlorodifluoromethyl)-5-ethylphenyl]-2,2-dichloro-, [6-[(5-ethynyl-2-pyridinyl)oxy]-2-pyridinyl]methyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



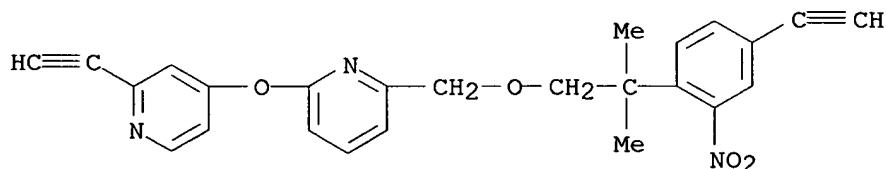
RN 94337-95-8 CAPLUS

CN Spiro[2.2]pentanecarboxylic acid, 2,2-dimethyl-, 1-[6-[(6-ethynyl-3-pyridinyl)oxy]-2-pyridinyl]-2-butyynyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



RN 94338-07-5 CAPLUS

CN Pyridine, 2-ethynyl-4-[[6-[[2-(4-ethynyl-2-nitrophenyl)-2-methylpropoxy]methyl]-2-pyridinyl]oxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-152303

⑤Int. Cl.³
 A 01 N 53/00
 43/40

識別記号
 104
 101

庁内整理番号
 7731-4H
 7215-4H

⑬公開 昭和59年(1984)8月31日
 発明の数 3
 審査請求 未請求

(全 13 頁)

④新規ビリジルメチル誘導体を含有する殺虫剤
 殺ダニ剤及びその製造法

⑦発明者 広部肇
 豊中市岡町北2丁目12番23号

②特 願 昭58-24389
 ②出 願 昭58(1983)2月16日
 ⑦発明者 勝田純郎
 西宮市上甲東園2丁目10番10号

⑦発明者 南手良裕
 豊中市螢池北町2-5-10螢池
 スカイハイツ102号
 ⑦出願人 勝田純郎
 西宮市上甲東園2丁目10番10号

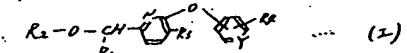
附 錄

1. 発明の名称

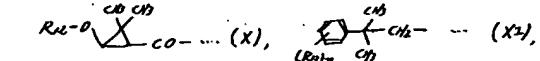
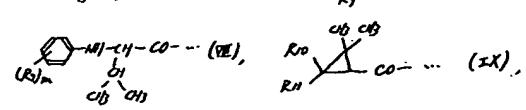
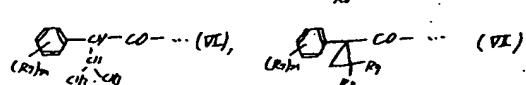
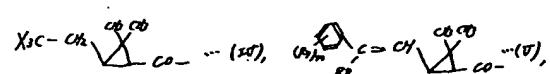
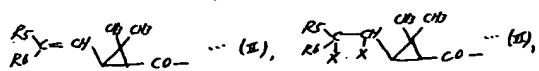
新規ビリジルメチル誘導体を含有する殺虫剤、
 殺ダニ剤、及びその製造法。

2. 特許請求の範囲

VI) 一般式



(式中、Xは水素原子、シアノ基、エチニル基、メチル基又は1-アロビニル基であり)。R₂は一般式 (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) 又は (X')で表わされる基を示す。



ニシに、R₁, R₂は同一又は相異なるて、メチル基、ハロケン原子又はハロメチル基を表わすが、R₁, R₂が一緒にあって \square , C_6H_4 の環を形成しててゆき。Xはハロケン原子又はm, nは1以上の整数を示す。R₁は水素原子、ハロケン原子、亜酸アルカル基、亜酸アルコキシ基、亜酸アルカルオキシ基、亜酸ハロアルカル基、亜酸ハロアルコキシ基、亜酸ハロアルカルオキシ基を表す。R₂は水素原子、メチル基、ハロケン原子又はシアノ基を表し、R₁はメチル基、フロカル基、又はフロル原子を示す。R₁はメチル基、フロカル基、メトキシ基又はメトキシメチル基を表わす。R₂はR₁とR₂が一緒にあってエチレン、トリメチレン、テトラメチレン環を形成する場合を含む。R₂は炭素数が1~6のアルキル基、ハロアルカル基、又はハロケン原子、X

ケル基からハロトリフルオロメチル基を置換されたモノハロエニル基を示す。R₃は、水素原子、ハロケン原子、亜酸アルキル基、亜酸アルコキシ基、亜酸アルキルオキシ基、亜酸ハロアルキル基、亜酸ハロアルコキシ基、エチニル基、エチニル基、二トリル基又は二ロ基を示す。

Yは窒素原子又はメチル基を表わすが、R₂は一般式 (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) の場合に、

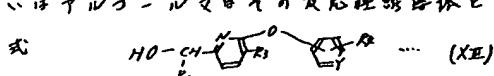
Yは窒素原子の時を除く。R₃は水素原子又はハロケン原子であり、R₄は水素原子、ハロケン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はエチニル基と表わす。) 下表で示すビリジルメチル誘導体を含有する二つの物質と同様に、酸化剤、酸化剤。

(2) 一般式

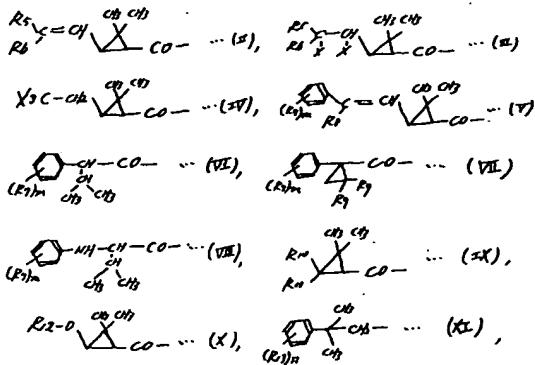


(式中、R₂は一般式 (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) 又は (X) が表わされる基を示す。

Y又はアロル原子を示す。R₃はメチル基又はアロル原子であり、R₄はメチル基、クロル原子、メトキシ基又はメトキシメチル基を表わす。各がR₃とR₄と一緒に各、エニレン、トリエニレン、テトラメチレン鎖を形成する場合と場合と含まれる。R₃は炭素数が1~6のアルキル基、ハロアルキル基又はハロケン原子、メチル基からハロトリフルオロメチル基を置換されたモノハロエニル基を示す。R₄は、水素原子、ハロケン原子、亜酸アルキル基、亜酸アルコキシ基、亜酸アルキルオキシ基、亜酸ハロアルキル基、亜酸ハロアルコキシ基、エチニル基、エチニル基、二トリル基又は二ロ基を示す。) 下表で示すカルボン酸カルボニル又はアルコール又はその反応性誘導体と一般式

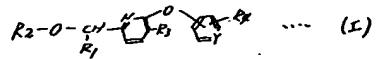


(式中、R₁は水素原子、シアノ基、エチニル基、メチル基又は1-アロビニル基^{既示す}。Yは窒素原子又はメチル基を表わす。) 並びに一般



で、R₁, R₂は同一式で表わされて、メチル基、ハロケン原子又はハロメチル基を表わすが、R₃, R₄が一緒になって \square , $\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{E} \end{array}$ の環状物形成しててもよい。Xはハロケン原子を、m, n, kは1~3の整数を示す。R₁は水素原子、ハロケン原子、亜酸アルキル基、亜酸アルコキシ基、亜酸アルキルオキシ基又はメチレンジオキシ基を表わす。R₂は水素原子、メチル基、ハロケン原子又はシアノ基を示し、R₄はメチル基、フルオロ基、

式 (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) の場合は、Yは窒素原子の時を除く。R₃は水素原子又はハロケン原子であり、R₄は水素原子、ハロケン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はエチニル基と表わす。) 下表で示すアルコール又はその反応性誘導体と反応させることで得られる物質と一般式

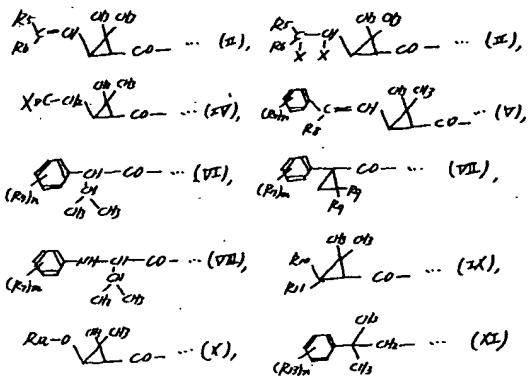
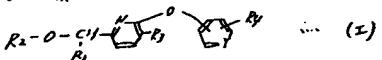


(で、R₁, R₂, R₃, R₄, Y は前述と同一意味を表わす。) 下表で示すビリジルメチル誘導体を含有する二つの物質と同様に、酸化剤と酸化剤。

(3) 構成部としてビレスロイド用共用剤を含有する二つを酸化する時所請求の範囲に (1) 構成部の酸化、酸化剤。

3. 築明の詳細な説明

本題明は一般式



二二に、 R_5R_6 は同一又は直角異性二丁、又ナル
様、八口ケン原子又は八口メチル基を展わす
が、 R_5R_6 が一極化して \boxed{C} , \boxed{S} の環を形
成していい也よい。Xは八口ケン原子を m 、

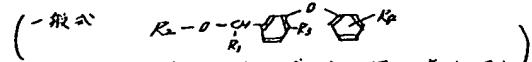
口述七八年

従来、有機リン剤、カルバメート殺虫剤が農薬の主流として、農作物の生産向上に寄与してきましたが、近年、これらの農薬に対する抵抗性の発達は著しく、又環境汚染性の面は特筆すべきアシテートの殺虫剤の創出が切望されていました。最近、天然の殺虫成分であるビレトリノの化学構造を改変した複数体の研究が早く進み、これらの化合物は、選択性をもち、低毒性であります、カルバメート有機リン剤、カルバメート剤抵抗性害虫に対

カは 1/2 3 の種類を有す。多くは水素原子、ハロゲン原子、亜鉛アルキル基、亜鉛アルコキシ基、亜鉛アルキルオキシ基、亜鉛ハロアルキル基、亜鉛ハロアルコキシ基、亜鉛ハロアルキルオキシ基又はメチレンオキサン基を有する。R₁は水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアノ基を有し、R₂はメチル基、フルオロ原子又はフロル原子を有す。R₃はメチル基又はフロル原子で有り、R₄はメチル基、フルオロ原子、メトキシ基又はメトキシメチル基を有する。左がR₁とR₂が一緒に有つてエケレン、トリエケレン、オトクメケレン鎖を形成する場合と有する。R₁は炭素数が 1~6 のアルキル基、ハロアルキル基又はハロゲン原子、メチル基又はトリフルオロメチル基で置換されて有する。R₂は水素原子、ハロゲン原子、亜鉛アルキル基、亜鉛アルコキシ基、亜鉛ハロアルキル基、亜鉛ハロアルコキシ基、メチル基、ニトリル基又はニトロ基を有する。

有効であることをから、既存殺虫剤に替わる方
へとして期待され、いくつかは既に農業用、
家庭用、防蚊用として広く実用に供されてい
る。今日まで、ビレスロイド剤に対する抵抗
性の発達は困難なものとされ、重災、実際防
除面で問題となつた例は多く、生卵が種の
存続の場を示すしたがて不効であれば、抵抗
性発達の可能性を前提として対処するのが各
当局に考えられる。

先生や本発明者らは 現在よく実用に供されてい る代表的なビレスコット



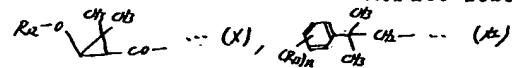
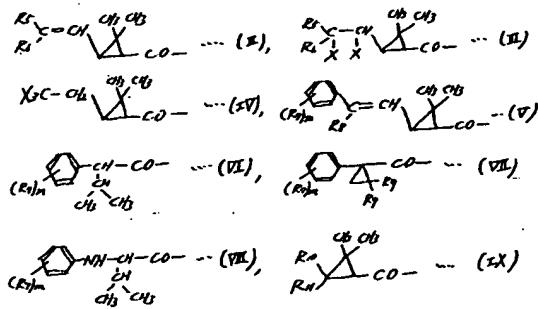
に対し持続抵抗性が発達させた場合、これらに代替を試みる有効なビレスロイド剤を開発すべく研究を開始した。そして、実験室ベルが幾世代にわたって淘汰され感受性が低下した結果を用いて、統計研究も施された結果、一般式(5)が表わされた。化合物の如く、ベンゼン環の桂皮ソニにビリジン環を導入したものが

活性性質を有し対して感度性質をも併有、高い吸光力を有する一方、感光性物質及び色合類に対する感度が非常に高いことを認見し、本発明を完成した。なお、1個より2個のビリジン環を導入するが、より、活性性質の測定に有効であることを明確化した。

本発明で有効成分として用いられる上記式(I)で表わされる化合物は、エスチルカルボン酸エチル製造の一般方法に準じて、一般式

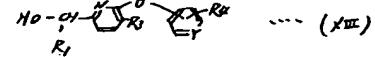


(式中、 R_2 は一般式 (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) 又は (XI) で表わされる基を含す。)



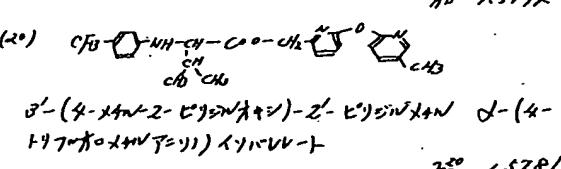
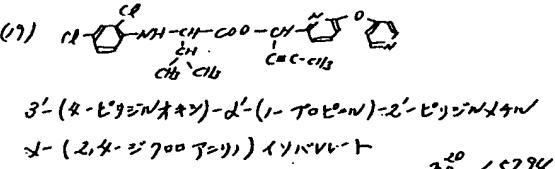
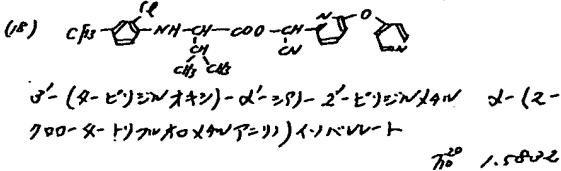
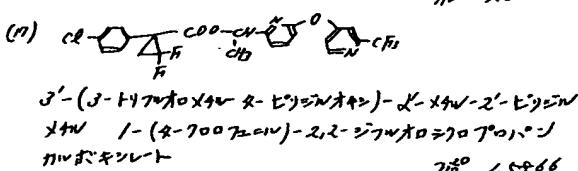
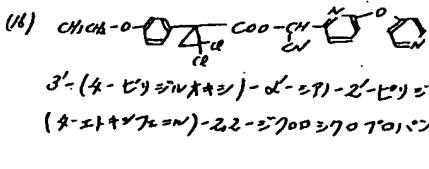
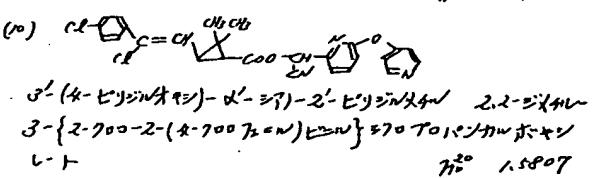
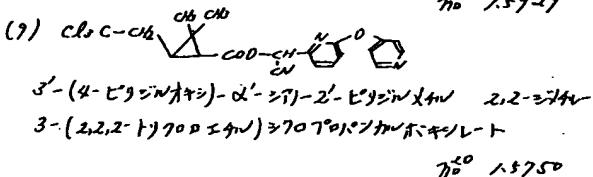
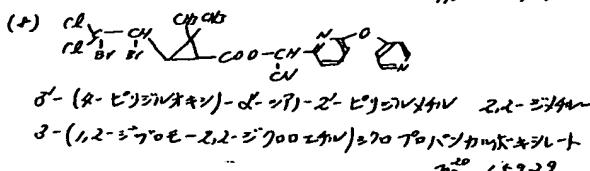
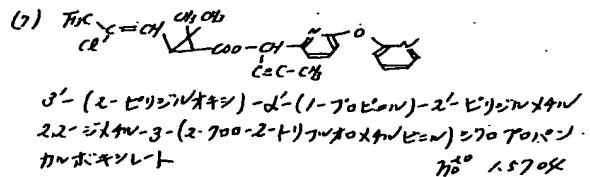
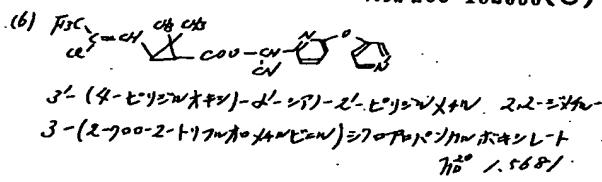
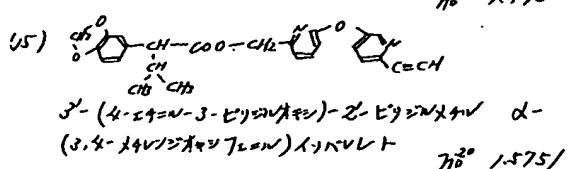
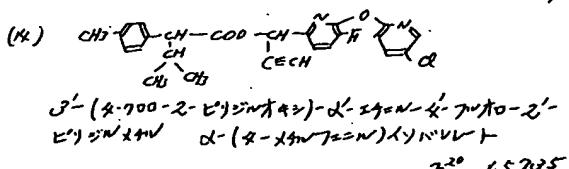
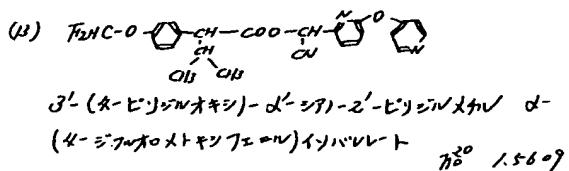
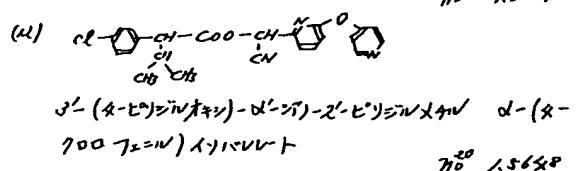
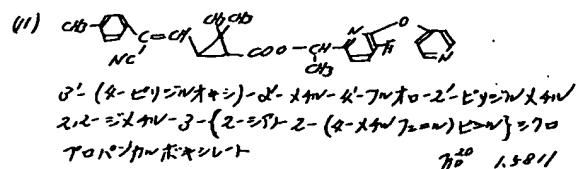
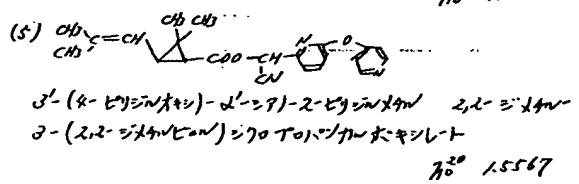
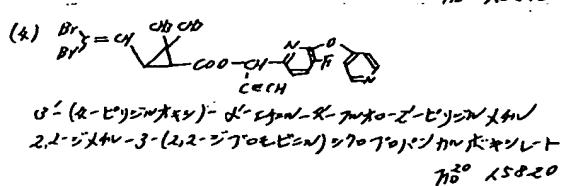
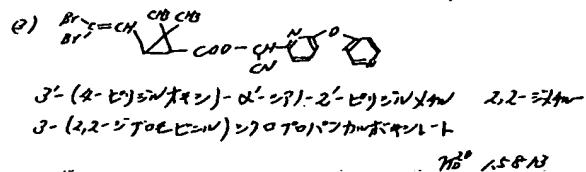
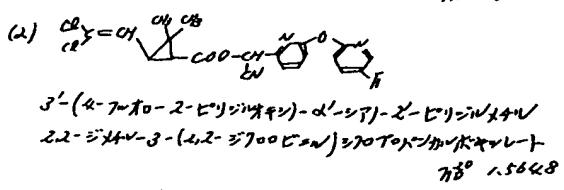
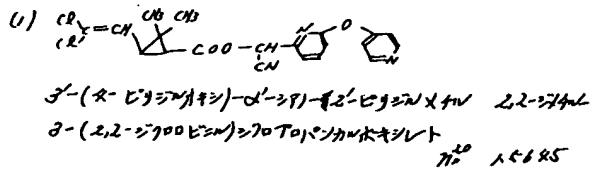
ここで、 R_2, R_3 は同一又は相異なるアリル基、ハロゲン原子又はハロメチル基を含むが、 R_2, R_3 が一結合によって \square 、 $S-E$ の環を形成してしてからよい。Xはハロゲン原子又は、n, mは1～5の整数を含す。Eは水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、低級ハロアルキルチオ基又はメチレノジオキシ基を表す。R₂は水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアル基を含し、R₃はメチル基、フルオロアルキル原子又はフルオロ原子を含す。R₂はメチル基、又はフルオロ原子であり、R₃はメチル基、フルオロ原子、メトキシ基又はメトキシメチル基を表す。なおR₂とR₃が一結合によってエチレン、トリメチレン、テトラメチレン鎖を形成する場合を含む。R₂は炭素数が1～6のアルキル基、ハロアルキル基又はハロゲン原子。

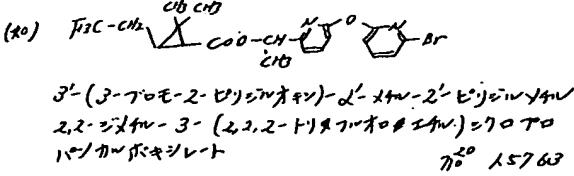
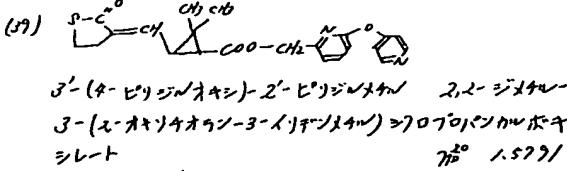
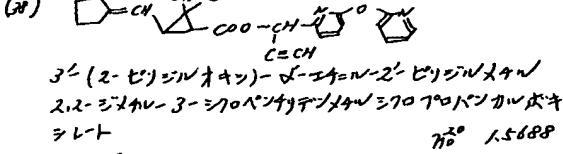
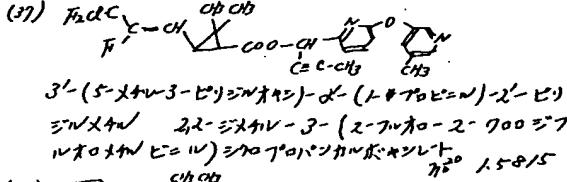
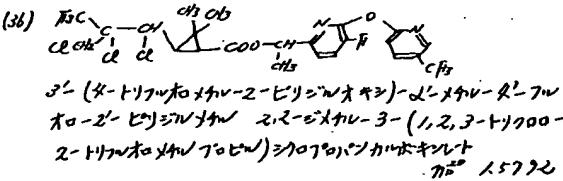
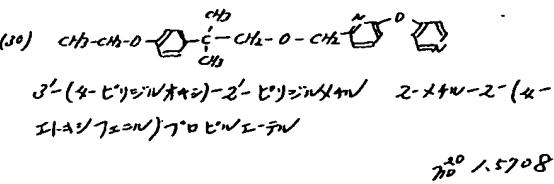
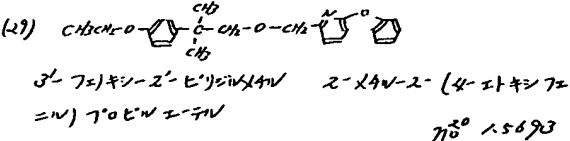
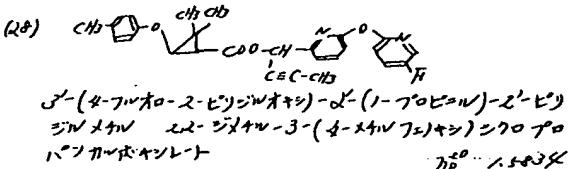
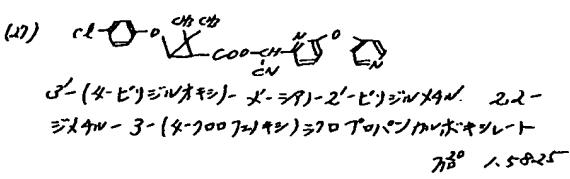
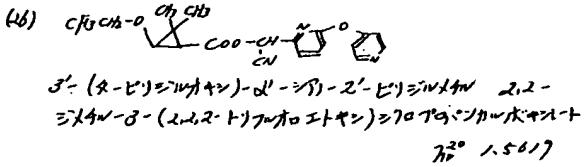
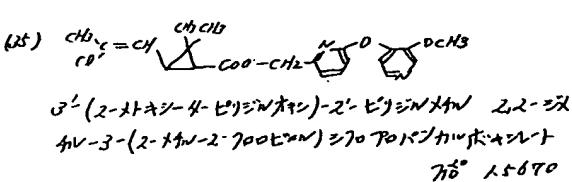
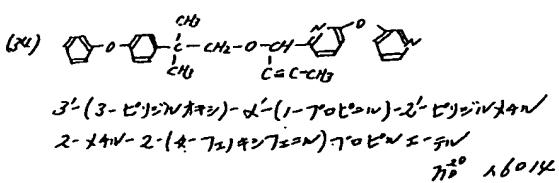
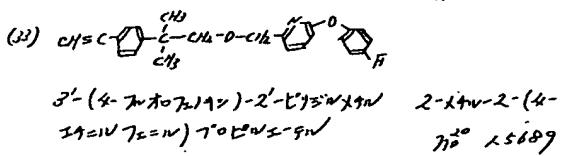
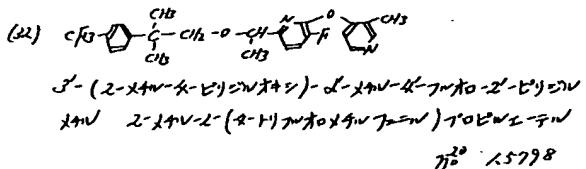
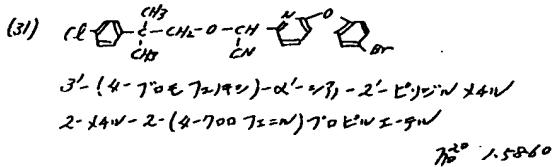
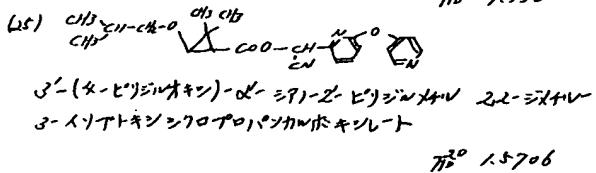
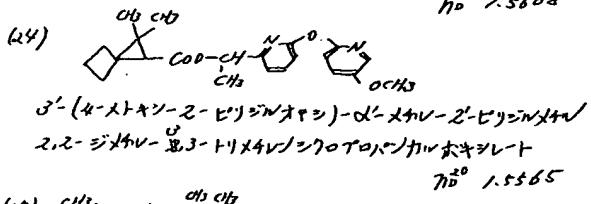
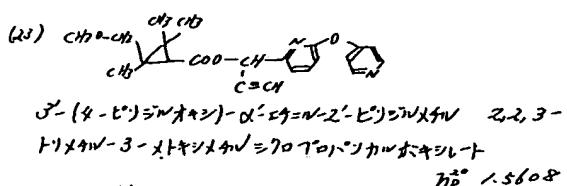
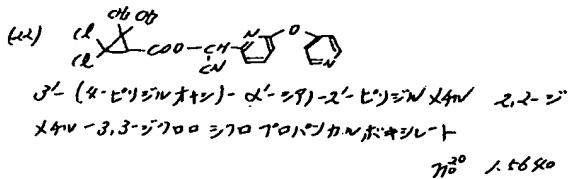
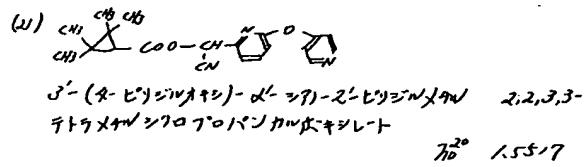
X基あるはトリフルオロメチル基を置換してもよい。又ハロアルキル基を含す。R₂は、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、フルオロアルキル基、フルオロ原子又はフルオロ原子を含む。X基あるはメチル基又は二トロ基を含む。)で表わされるカルボン酸又はアルコール又はその反応性錯導体を一般式

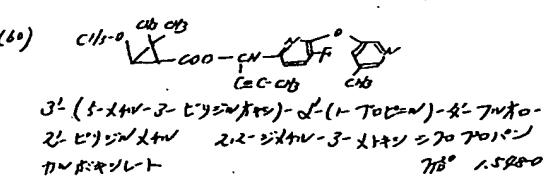
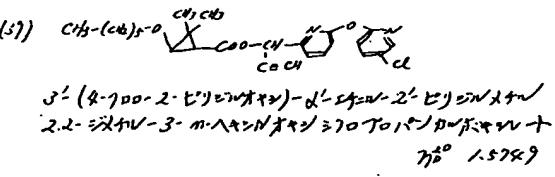
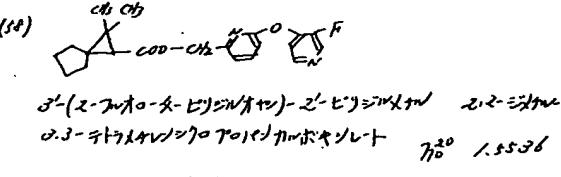
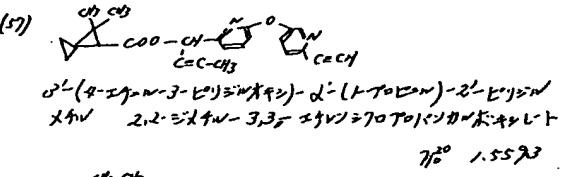
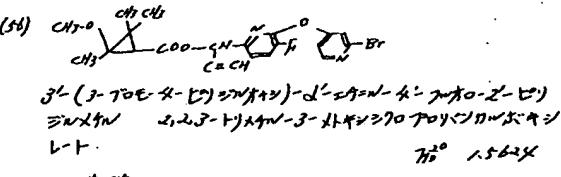
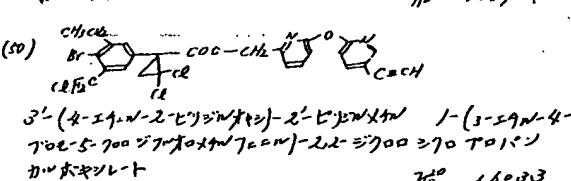
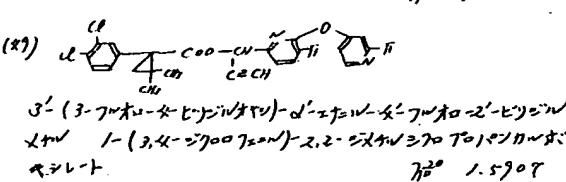
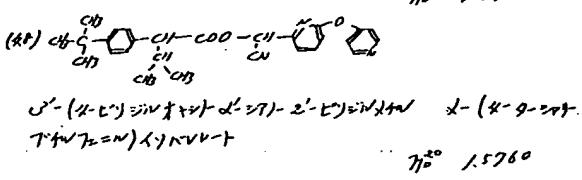
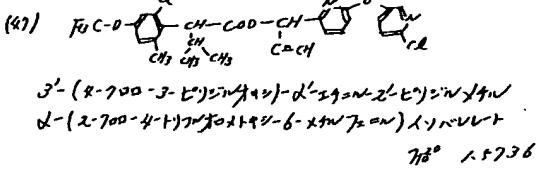
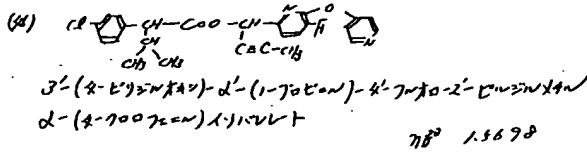
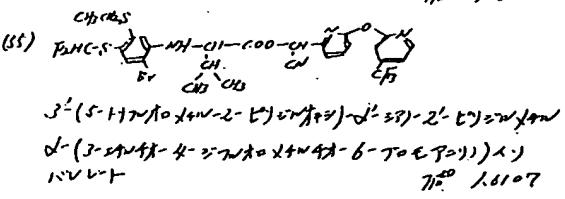
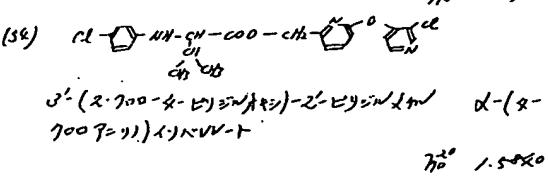
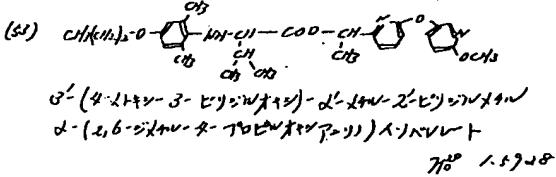
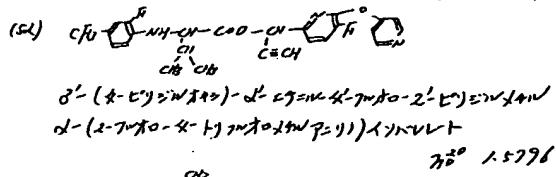
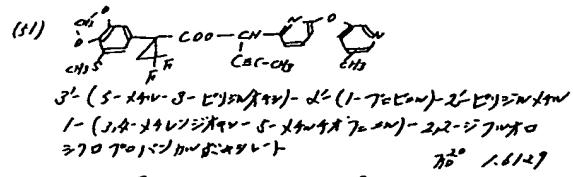
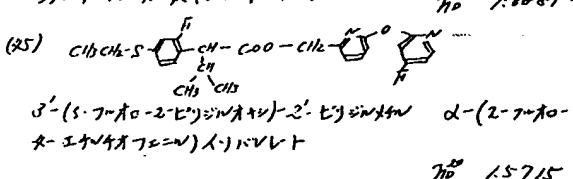
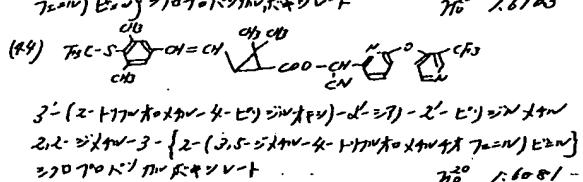
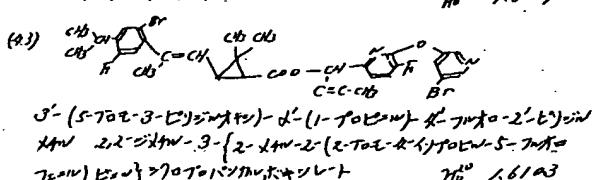
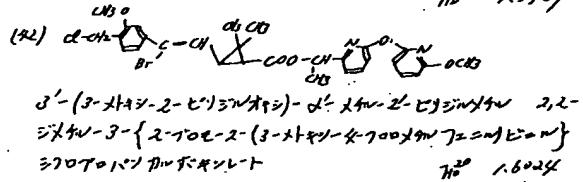
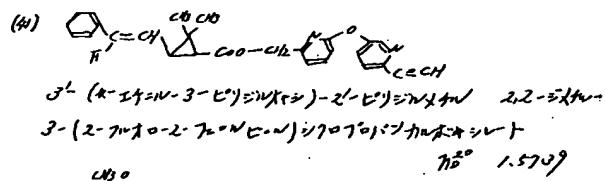


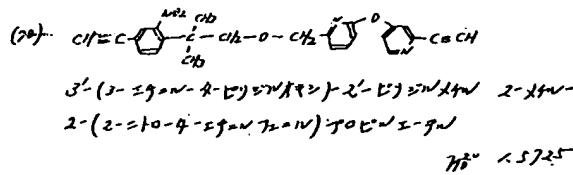
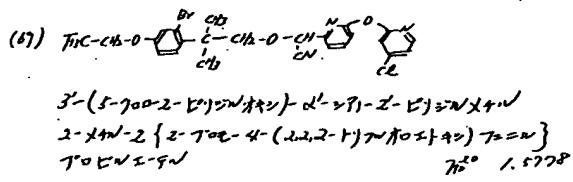
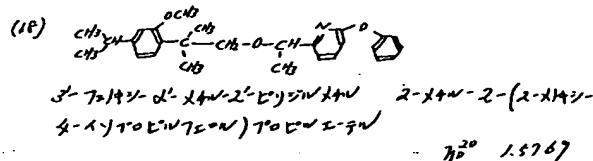
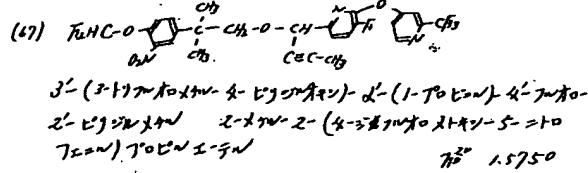
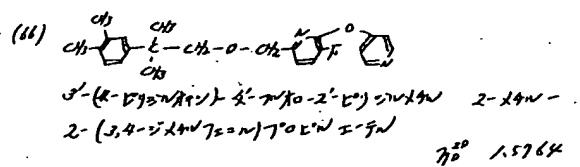
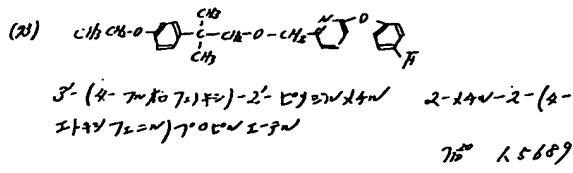
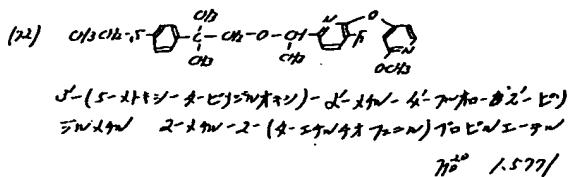
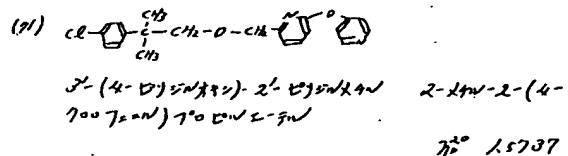
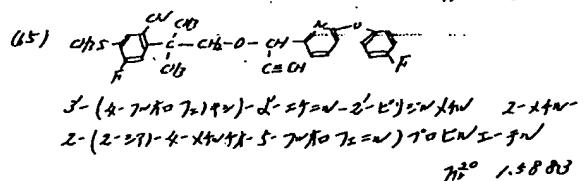
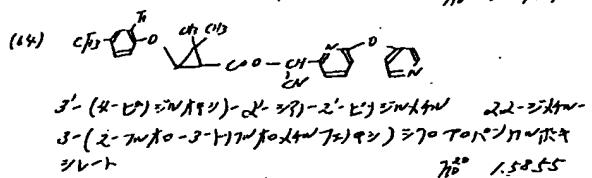
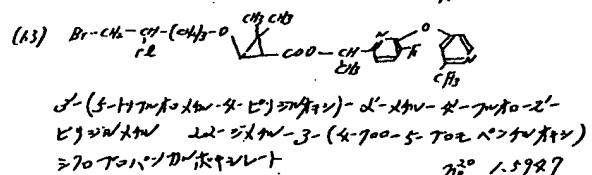
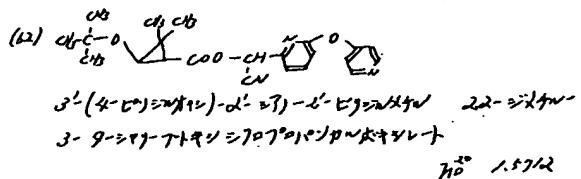
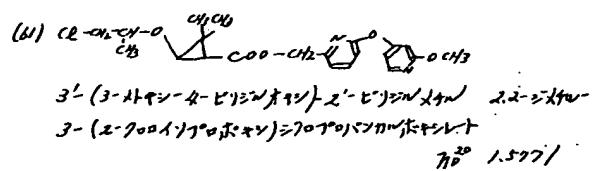
(式中、Yは水素原子、シアル基、エチニル基、メチル基又は1-イソロビニル基を含す。Yは審査請求書又は特許請求書を表すが、R₂が一般式 (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) の場合は、Yは審査請求書の時を含す。R₃は水素原子又はフルオロ原子であり、R₂は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はエチニル基を表す。)で示されるアルコール又はその反応性錯導体と反応させることによって脱離し得る。カルボン酸の

反応性錯導体として例示する酸ハライド、無黒水酸、低級アルキルエスチル、アルカリ金属塩等が挙げられる。アルコールの反応性錯導体としては別としてフルオロライド、アロマイト、アルキルエニスルホン酸エスチル等が挙げられる。反応は通常本溶媒中で必要に応じ脱離剤又は触媒としての有機酸を用意後酸基又は酸の存在下に中性により加熱下に行はれると、一般式 (XII) の酸成分において、一般式 (XII), (X) 及び一般式 (XII) で R₂, R₃ が共にメチル基である場合以外は、少なくとも1個の不斉炭素が存在し、通常の合成法で得られる場合のは二通りの混晶であつて、これらの各々をもたらさんを認明に含む。なおアルコール成分に不斉炭素が存在する場合の同様である。上記式 (XII) で示される化合物の代表例を次に示す通りであるが、本発明はこれらから外れず限定されることはない。









本発明の殺虫・殺ダニ剤で有効成分として用いられる化合物は新規化合物であり、常温下固体または液体である。有機溶剤一般に易溶である。従つて軟木用殺虫剤としては、乳剤、油剤、粉剤、水加剤、エアゾール剤などに用いられることはできない。又、木粉との適当な量を混合して蚊取線香の如き除虫用殺虫剤として使用することができる。又、二の有効成分を適当な有機溶剤に溶解して台紙に噴き又は適当な溶剤に溶かして適当な加量によりて加熱蒸散させかへれば電気蚊取として使用する場合を蚊取線香と同様に効果を示す。又が木発明の化合物は従来のビレスコイドに比べて非常に安定である。しかる殺虫スベリトルが広いこと、低毒性であること、安価であることから、従来の有機リン剤、有機過酸素殺虫剤に替わる農園芸用殺虫剤として使用することができる。本発明の、殺虫剤の用途として、ハエ、蚊、コキアリ等の衛生害虫をはじめ、有機リン剤、カーバメート

殺地抵抗性ツヌケロコバイ、ウンカ類、ニカメイチユウ、カメムシ類、ヨトウガ、エナガ、タバコガ、マメザウムシ、ヤガ、モンシロウガ、フリケムシ、ハマチ、アブラムシ、カイガラムシ類等の農業害虫、コフソウ等の野草害虫、チー類等の防除に施して有用である。本発明の殺虫、殺虫剤に *N*-オクタノンジクロヘキシド (商品名 HGK-284), *N*-オクタノンジクロヘキソジカルボキシドとアリールスルホン酸塩の混合物 (商品名 HGK-5026), サイネビリン 500, オクタクロロジブロピルエーテル, ピペロニルブトキサイド等の共力剤を加えるとその殺虫効果を一層高めることができます。本発明の殺虫、殺虫剤に他の殺虫剤、例えは フニートロナオノ、DDVP, ダイアジノン、プロペース、ビリガニンケオン等の有機リン剤、NAC, MNC, BPMC, PHC (本のカーバメート), ピレトリン、アレスリニ、フタルスリン、フランストリン、フェントリノ、ペルメトリノ、サ

イペルメトリノ、テカメトリノ、フェンペルレート、フェンプロバネート等の殺虫のビレスロイド杀虫剤、カルタット、クロルフェナセジン、メソミル等の殺虫剤、カルバハス殺虫剤、殺虫剤、殺根剤、除草剤、植物生長調整剤、肥料その他の農薬を混合するなどして効果のすぐれた多目的組成物が得られ、活力の活化化、薬剤間の相乗効果を発揮するものである。

次に本発明で有効成分として用いる化合物の合成実施例を示す。

一般式(XII) の酸又はアルコールは既に公知であり、一方一般式(XIII) で表わすカルボンアルコールは 3-(1-ブロビリジン-2-ピリジンメチルアルコールの製法に準じて例えは 図上に従って容易に得られる。

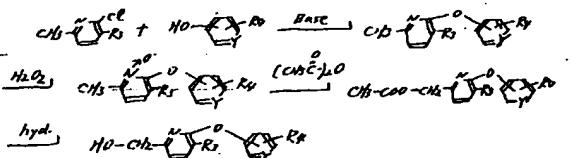


図 2

合成実施例 1.

a) アルコールとカルボン酸ハロイドとの反応によるエスチルの合成
 2,2-ジメチル-3-(2-ブロビリジン-2-オキジカルボン酸)シクロロブンカルボン酸クロライド 5.5g を乾燥ベンゼン 15 ml に溶解し、これに 3-(1-ブリジンオキシ)-メチル-2-ピリジンメチルアルコール 4.6g を乾燥ベンゼン 20 ml に溶解したものを加え、さらに触合助剤として乾燥ビリジン 5.0g を加え、エタノールピリジン塩酸塩で析出する、密栓して空気下で数回洗浄ビリジン塩酸塩の結晶を分離した後、ベンゼン溶液をほき硝子乾燥し、ベンゼンを減圧下に留去して 3-(1-ブリジンオキシ)-メチル-2-ピリジンメチル-2,2-ジメチル-3-(2-ブロビリジン-2-オキジカルボン酸)シクロロブンカルボン酸レート 6.4g を得た。

合成実施例 2.

b) アルコールとカルボン酸との反応によるエスチルの合成
 2,2-ジメチル-3-(4-メチルフェニル)キン)シクロロブンカル

ボン酸タリフ 3-(1-ブロビリジン-2-ピリジンオキシ)-
 メチル-2-ピリジンメチルアルコール 2.8 g を
 50 ml の乾燥ベンゼンに溶解し、1.2 g のジン
 フロヘキシルカルボン酸ジメチルを添加して一晩
 密栓放置した。翌日又時間加熱還流して反応
 を完結させ、冷却後析出させジンフロヘキシ
 ル炭素を分離した。3 液を濃縮して得られた
 油状物質を 100 g のシリカゲルカラム層下
 げて 3-(1-ブロビリジン-2-ピリジンオキシ)-メチル-1-ブロビリジン-2-ピリジンメチル-2,2-ジメチル-3-(4-メチル
 フェニル)キン)シクロロブンカルボン酸レート 7.7 g を得た。
 合成実施例 3.

c) アルコールのハライドとアルカリ金属カル
 ボン酸塩との反応によるエスチルの合成
 2,2-ジメチル-3-(2-オキジカルボン-3-イドメチル)シクロ
 ロブンカルボン酸のナトリウム塩 5.2 g と 3-(1-
 ブリジンオキシ)-2-ピリジンメチルクロライド 4.5 g を
 ベンゼン 50 ml に溶解させ、還流下に 3 時間
 密栓貯留下で反応させた後、反応液を冷却し
 沈出する結晶を分離したのち食塩水下で充分洗

済後はう硝子乾燥し、ベンゼンを減圧下に留去して α' -(α -ビリジルオキシ)- ω '-ピリジルメチル-2,2'-ジメチル-3-(α -オキシカオラン-3-イリデンメチル)シクロプロパンカルボキシレート 6.9g を得た。

合成実験例4.

④アルコールとカルボン酸の低級アルキルエステルとのニスチル交換反応
2,2'-ジメチル-3-(α -700-3-トコロペンメチルオキシ)シクロプロパンカルボン酸のメチルエステル 6.6g と 3-(5-トリフルオロメチル-4-ビリジルオキシ)- ω -メチル-4-メチル-2-ビリジルメチルアクリル 2.1g を 150°C に加熱する。温度が 150°C に達した時にナトリウム 0.25g を加え、メタノールの留去を開始する。メタノールの留去が停止したら更にナトリウム 0.25g を加え、理論量のメタノールを得るまで温度を 150°C 前後に保ち前記操作を繰り行なう。ついで混合液を冷却しエーテルに溶解し、エーテル溶液を希硫酸、重曹水、食塩水で洗浄後はう硝子乾燥し、エーテルを減圧下に留去して α' -(5-トコロメチル-4-ビ

リジルオキシ)- ω' -メチル-4-メチル-2-ビリジルメチル-2,2'-ジメチル-3-(α -700-3-トコロペンメチルオキシ)シクロプロパンカルボキシレート 10.2g を得た。

合成実験例5.

⑤アルコールのハライドと有機第3級塩基のカルボン酸との反応によるエステルの合成
 α -(α -トリフルオロメチル-6-メチルフェニル)イソバニリジン酸 6.0g をアセトン 50 ml に溶解し、これに β -(α -700-3-ビリジルオキシ)- α -エチル-2-ビリジルメチルアクリル 6.2g を加える。かく拌下にトリエチルアミン 4 ml を加え、60~80°C で 1 時間反応させたのちエーテルで溶解し、エーテル溶液を希硫酸、重曹水、食塩水で洗浄後はう硝子乾燥しエーテルを減圧下に留去して β -(α -700-3-ビリジルオキシ)- α '-エチル-2-ビリジルメチル- α -(α -トリフルオロメチル-6-メチルフェニル)イソバニリレート 9.0g を得た。

合成実験例6.

⑥アルコールとハライドとの反応によるエーテルの合成

乾燥アセトニトリル 20 ml に水素化ナトリウム (60% in oil) 0.90 g を加え、次いで 2-メチル-2-(α -700-フェニル)アロビンアクリル 0.7 g を 10 ml のアセトニトリルに溶かした溶液を 50°C で滴下した。30 分間加熱還流したのち β -(α -ビリジルオキシ)- ω -ピリジルメチルアロマイト 5.5 g を 10 ml のアセトニトリルに溶かした溶液を 10 分間で滴下し、さらに 1 時間加熱還流した。室温まで冷却後、水を加え、トルエンにて抽出した。トルエン抽出液を飽和食塩水で洗浄後、はう硝子乾燥した。減圧下にトルエンを留去して得られた粗エーテルをシリカゲル柱 (100 g) のカラムクロマトグラフィーにより精製し、 β -(α -ビリジルオキシ)- ω '-ピリジルメチル-2-メチル-2-(α -700-フェニル)アロビンエーテル 6.1 g を得た。

合成実験例7.

50% NaOH 水溶液 15.0 g、2-メチル-2-(α -メチル-4-イソアロビンフェニル)アロビンアクリル 6.0 g、 β -エキシ- α -メチル-2-ビリジルメチルアクリル 4.6 g、

および テトラアキルアンモニウムプロマイド 1.1 g を加え、80°C にて 1 時間加熱かく呼した。室温まで冷却後、水を加え、ベンゼンにて抽出し水洗した。ベンゼン抽出液をはう硝子乾燥後、減圧下にベンゼンを留去して得られた粗エーテルをシリカゲルのカラムにて精製して β -エキシ- α '-メチル-2-ビリジルメチル-2-メチル-2-(α -メチル-4-イソアロビンフェニル)アロビンエーテル 6.3 g を得た。

次に本発明にキット提供される組成物があらわすものとあらじてより明らかにされため効果の試験成績を示す。

試験例1. 放射による殺虫試験

本発明の化合物の 0.2% 白灯溶液 (A)、0.2% ピサイネビリン 500 0.8% 白灯溶液 (B)、0.1% ピターレスリン 0.1% の白灯溶液 (C) 及びアレスリン、ピターレスリンの実を 0.2% の白灯溶液にフタインエーテルの溶下仰触等を用い供試薬の相対有効量を算出し、更に以

時間後の致死率を表の左と二三次の如く下表
2.

(1) 同上以降時間後の致死率を表す。

供試薬剤	(A)	(B)	(C)
アスリノ	1.00 (26)	—	—
79-2217	2.15 (34)	—	—
(1)	2.58 (100)	2.70 (100)	2.49 (100)
(2)	2.30 (100)	2.07 (100)	2.30 (100)
(3)	2.71 (100)	2.93 (100)	2.58 (100)
(4)	2.82 (100)	2.52 (100)	2.40 (100)
(5)	2.56 (100)	2.62 (100)	2.42 (100)
(6)	2.72 (100)	2.87 (100)	2.51 (100)
(7)	2.35 (100)	2.08 (100)	2.32 (100)
(8)	2.67 (100)	2.56 (100)	2.55 (100)
(9)	2.48 (100)	2.50 (100)	2.37 (100)
(10)	2.51 (100)	2.55 (100)	2.42 (100)
(11)	2.29 (100)	2.06 (100)	2.23 (100)
(12)	2.64 (100)	2.59 (100)	2.42 (100)
(13)	2.68 (100)	2.53 (100)	2.47 (100)
(14)	2.14 (70)	2.71 (100)	2.25 (100)
(15)	2.25 (99)	2.97 (100)	2.24 (100)
(16)	2.36 (100)	2.14 (100)	2.30 (100)
(17)	1.97 (82)	2.65 (100)	2.16 (72)
(18)	2.53 (100)	2.60 (100)	2.49 (100)
(19)	2.28 (100)	2.03 (100)	2.27 (100)

供試薬剤	(A)	(B)	(C)
(20)	2.21 (99)	3.85 (100)	2.20 (100)
(21)	2.88 (100)	2.09 (100)	2.81 (100)
(22)	2.35 (100)	2.22 (100)	2.32 (100)
(23)	2.29 (100)	2.06 (100)	2.27 (100)
(24)	1.85 (78)	2.17 (72)	2.05 (82)
(25)	2.26 (100)	2.21 (100)	2.33 (100)
(26)	2.38 (100)	2.13 (100)	2.34 (100)
(27)	2.40 (100)	2.30 (100)	2.27 (100)
(28)	2.08 (89)	2.53 (100)	2.16 (77)
(29)	2.57 (100)	2.29 (100)	2.30 (100)
(30)	2.54 (100)	2.51 (100)	2.42 (100)
(31)	2.25 (72)	2.78 (100)	2.21 (77)
(32)	1.91 (49)	2.97 (100)	2.08 (92)
(33)	2.23 (100)	2.92 (100)	2.24 (100)
(34)	1.88 (78)	2.26 (77)	1.96 (90)
(35)	2.07 (70)	2.63 (100)	2.13 (77)
(36)	1.77 (70)	2.05 (87)	1.98 (90)
(37)	1.80 (40)	2.19 (77)	2.03 (82)
(38)	2.12 (72)	2.69 (100)	2.17 (100)
(39)	2.60 (100)	2.86 (100)	2.95 (100)
(40)	2.33 (100)	2.12 (100)	2.28 (100)
(41)	-1.98 (82)	2.79 (100)	2.16 (77)
(42)	1.74 (72)	2.05 (72)	2.09 (82)
(43)	1.86 (75)	2.22 (77)	2.10 (90)
(44)	2.01 (70)	2.40 (77)	2.15 (100)

供試薬剤	(A)	(B)	(C)
(45)	2.35 (100)	2.21 (100)	2.30 (100)
(46)	2.04 (82)	2.69 (100)	2.09 (82)
(47)	1.81 (70)	2.98 (77)	1.97 (70)
(48)	2.40 (100)	2.38 (100)	2.31 (100)
(49)	2.12 (72)	2.80 (100)	2.16 (100)
(50)	1.67 (70)	2.84 (87)	1.90 (70)
(51)	1.72 (70)	2.91 (90)	2.02 (77)
(52)	2.08 (100)	2.29 (100)	2.33 (100)
(53)	2.16 (77)	2.88 (100)	2.20 (100)
(54)	2.30 (100)	2.07 (100)	2.28 (100)
(55)	1.67 (72)	2.15 (77)	1.89 (82)
(56)	2.30 (100)	2.94 (100)	2.28 (100)
(57)	2.15 (77)	2.83 (100)	2.21 (100)
(58)	2.27 (100)	2.16 (100)	2.24 (100)
(59)	2.17 (100)	2.80 (100)	2.22 (100)
(60)	2.28 (100)	2.07 (100)	2.25 (100)
(61)	1.93 (70)	2.41 (100)	2.07 (80)
(62)	2.38 (100)	2.25 (100)	2.31 (100)
(63)	1.80 (82)	2.52 (77)	1.98 (82)
(64)	2.26 (100)	2.19 (100)	2.23 (100)
(65)	1.94 (82)	2.93 (100)	2.12 (77)
(66)	2.27 (100)	2.30 (100)	2.24 (100)
(67)	1.85 (78)	2.25 (82)	2.05 (72)
(68)	2.07 (77)	2.90 (100)	2.18 (100)
(69)	1.94 (70)	2.76 (77)	2.07 (100)

供試薬剤	(A)	(B)	(C)
(70)	2.07 (87)	3.87 (100)	2.16 (100)
(71)	2.08 (100)	2.00 (100)	2.33 (100)
(72)	2.04 (77)	3.91 (100)	2.17 (100)
(73)	2.51 (100)	2.63 (100)	2.44 (100)

試験例2. 煙草に対する殺虫試験
殺虫成績(1) 0.5%を含有する殺虫標剤を作り、アカイエカの成虫を地下鉄軌道下の砂地に放し、幼虫を試験した。二の実験は防虫科学16卷(1951年)第176頁、表次、解説等の方法に従い、前記標剤の相対有効率を算出したところ次の如くである。供試薬剤相当は前記有効成分割合の2倍の2月一ヶ月。

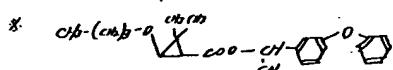
供試薬剤	70%エタノール 割合	70%エタノール 割合	70%エタノール 割合
アスリノ	1.00	1.00	1.00
(2)	1.78	1.81	1.85
(3)	1.70	1.74	1.78
(11)	1.54	1.57	1.60
(15)	1.87	1.53	1.57
(19)	1.61	1.64	1.67
(20)	1.03	1.05	1.01

供試葉片	T0E-17	T0E-15	T0E-16
(2)	1.60	1.64	1.68
(3)	1.29	1.53	1.57
(4)	1.28	1.42	1.45
(5)	1.56	1.60	1.63
(6)	1.67	1.70	1.75
(7)	1.20	1.24	1.28
(8)	1.58	1.61	1.64
(9)	1.57	1.50	1.53
(10)	1.41	1.45	1.49
(11)	1.53	1.57	1.60
(12)	1.95	1.96	2.01

低共熔化合物	相对软化力		热稳定性
	感光性化合物	Super-Karol	
对照化合物	50	1	50
(1)	220	200	1.2
(6)	305	240	1.3
(11)	210	180	1.2
(21)	180	150	1.2
(65)	150	100	1.5
(49)	185	80	2.0
(30)	180	155	1.2
(20)	205	160	1.3
(21)	200	100	2.0

試驗例四、欽定滴下法之士子校正試驗

対照化合物及び本発明化合物の各々のアセト
ン溶液をマイクロリソジにて、感光性及
super-KBr 粒子上に工成虫の胸部背板に施用
し、此時間後の死虫率から対照化合物に對す
る相対殺虫力及本化合物に對する抵抗性比を
算出したところ次の如くである。



参考例3.

本发明化合物(N)20%即以水或二甲基亚砜(DMSO)10%即
(東邦化学器械商標名)10%即, 卡罗-10%即
各加之于烧杯中混合溶解, 10%即乳剂即得
之。

参考例文

赤褐色化合物(4)の外部、レスメトゾンの1部、
ガラス管のロジアビーピルエーテル15部を精
濃硝油20部に溶解し、エアゾール容器に充
填し、バーナ部分を被覆し、付りを後続バーナ部
分を通じて噴射剤(液化石油ガス)70部を加
圧充填してニオズメルを得る。

参考例 5.

本説明化合物(22) 45g, PHT 1.5g を陰イオノ
地雷相殺、本物、テノ粉等との吸収膜毒用基
材 92.0g に均一に混合し、公知の方法によ
り吸収膜毒を得る。

参考例 6

本證明化合物(49) 0.8g, MGK-1026 1.0g 在故
吸收池用苯溶解 98.6g 上均一混合液, 公知的

次に製剤化の実施例を示すが、製剤化における
ことは一般最難に準じて何らの特別な条件を
必要とせず、当該技術者の熟知せり方法によ
つて調整し立る。

参考例上

水溶液化合物 (1) 0.2 部分白灯油在加入了全液体
量 100 部分 (1) 0.2% 水溶液获得。

参考书之二

本施明化合物(4)の部にビペロニルブロキサ
イドの部に白灯油を加え、全体を100部に
して油剤を得る。

不論是走到了哪裏都有選擇。

卷之四

本透明化合物 (57) 0.3 部 \times 7L = 99.9 部也上
游中游混合 \times 0.5% (PVC) 之溶液。

参考例 8.

本堺明化合物(65) 20部、硅藻土 25部、クレム部、ラウリルスルホ酸ナトリウム 2部、カルボキシメチルセルロースナトリウムを粉碎混合して(水和剤)を得る。

試驗例文

セセアカアザウムの効能を示した一例の
 5~6 週期の大根地に参考例3によつて待つ
 れた乳剤44.5%水溶性化合物 (3), (7), (14), (21), (28),
 (24), (22), (50), (57), (61) 及士 0.0% 在含玉各々の乳
 剤の水によろ 1000 倍希臘液を 100 ℥/反かた
 敷印した。2 日後の寄生率調査で散中前症反
 の如以下に各区央に載りしていだ。

試驗例5.

参考例④で得られた反乳剤のうち本発明化合物

(2), (7), (11), (17), (25), (30), (37), (50), (54) および 0°(70) の 2000 倍希臘液にカルシウム葉酸を葉液中の約 5 分間浸漬し、葉液を吸後シヤーレに入れてトウモロコシ幼苗を 10 頭を放飼した。その供試苗の放飼は生葉浸漬当日、5 日後の 2 回行なった時間後の生存率を表めた。

供試薬剤	浸漬当日	5 日後
アシブ酸剤	80 (%)	5 (%)
(2)	100	100
(7)	100	75
(11)	100	100
(17)	95	85
(25)	70	25
(30)	90	80
(37)	85	25
(50)	95	85
(54)	100	90
(54)	95	90
(70)	90	80

試験例 6.

鉢植えのリコ豆へ殺虫成分を適用する 1 日前に 1 本の木に附してアラカルトの 200 倍希

濃液 (2) で得られた乾剤 (1), (7), (11), (17), (25), (30), (37), (50), (54) および 0°(70) を水や有効成分 10 ppm に希釈して葉液をターンテークル上で 1 鉢あたり 10 ml 放せし。10 日後施用液上のニセナミハダニの寄生数を調査した。その結果、ハダニの死滅率は、殺虫剤においても对照薬剤にまことに殺虫効果が認められた。

供試薬剤	10 日後の 1 鉢あたりの成虫数
ニセナミ(对照薬剤)	27
(1)	4
(7)	0
(11)	3
(17)	5
(25)	6
(30)	2
(37)	7
(50)	4
(54)	3
(70)	0
無処理	145

試験例 7.

コイを対象として用ひ、告示農政第 27-25 号(昭和 46 年 11 月 25 日)魚類に対する毒性試験法に準じて行ない、本発明化合物 (2), (11), (17), (25), (30), (37), (50), (54) および (70) の TL₅₀ (ppm) を求めたところ次の如くである。

特許出版人

勝田 駿郎

